

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 535.331.34, 535.37, 539.23

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:  
Рекомбинационная фотолюминесценция наноструктурного оксида алюминия при ВУФ  
возбуждении

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)  
№1.2.2.3/63

Зав.кафедрой ФМПК

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Вайнштейн И.А.

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Кортов В.С.

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Штанг Т.В.

Екатеринбург 2013

## РЕФЕРАТ

**Автор:** Штанг Татьяна Владимировна.

**Author:** Shtang Tatiana Vladimirovna.

**Аннотация:** Исследованы процессы фотолюминесценции монокристаллических и наноструктурных оксидных диэлектриков. Разработана физическая модель, созданы алгоритм и программа для моделирования процессов фотолюминесценции с учетом заряжения приповерхностных слоев, процессов переноса, туннельной рекомбинации носителей заряда и особенностей наноструктурного состояния исследуемых образцов оксида алюминия (изменения ширины запрещенной зоны и энергетической глубины ловушек, рассеяния электронов на границах наночастиц, а также изменения ширины линии свечения и времени релаксации возбуждения). Выполнены расчеты указанных процессов, выявлены особенности рекомбинационной фотолюминесценции в наноструктурном образце в сравнении с монокристаллическим аналогом. Получены количественные данные о влиянии размерных зависимостей на спектрально-кинетические свойства исследуемых наноматериалов. Установлены общие закономерности и особенности фотолюминесценции в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных параметрах возбуждения.

**Abstract:** The photoluminescence processes of single crystal and nanostructured oxide dielectrics were investigated. The physical model was described; the algorithm and the program were developed for simulating of the photoluminescence taking into account the surface layers charging, transport processes and tunneling recombination of charge carriers, nanocrystalline state features of the alumina samples under investigation (change in the band gap, energy depth of the traps, emission line width, relaxation time of the excitation and phonon spectrum, the electron scattering at the nanoparticle boundaries). Calculations of these processes were performed; the features of recombination luminescence in nanostructured sample in comparison with single crystal analog were identified. Quantitative data about influence on the size dependence of the spectral and kinetic properties of the nanomaterial under investigation were obtained. General regularities and features of photoluminescence in nanoscale  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at different excitation parameters are found.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, рекомбинационная фотолюминесценция, синхротронное излучение, наноструктурные материалы, оксид алюминия, анионо-дефектная керамика

**Keywords:** computer simulation, recombination photoluminescence, synchrotron radiation, nanostructured materials, alumina, anion-defective ceramics.

**Тема отчета:** Рекомбинационная фотолюминесценция наноструктурного оксида алюминия при ВУФ возбуждении.

**Subject of the report:** Recombination photoluminescence of nanostructured alumina under VUV excitation.

## СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ .....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ОПИСАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ .....	7
2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	14
3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	17
3.1 Расчет кинетики затухания фотолюминесценции в монокристаллическом и наноструктурном анионо-дефектном оксиде алюминия .....	17
3.1 Расчет спектров свечения и идентификация полос фотолюминесценции в экспериментальных спектрах оксида алюминия .....	20
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	26
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	28
<a href="#"><u>ПРИЛОЖЕНИЕ А.</u></a> Список публикаций по итогам исследований .....	31

## ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение оксида алюминия в твердотельной дозиметрии обуславливается, прежде всего, его оптическими и люминесцентными свойствами, большим ресурсом работы и высокой радиационной стойкостью. Наноструктурный анионо-дефектный оксид алюминия рассматривается как перспективный материал для высокодозных измерений.

Исследуемый широкозонный оксид имеет ширину запрещенной зоны 9,4 эВ, а также содержит большое количество анионных вакансий и неконтролируемые примеси в виде ионов титана и хрома, которые в значительной степени могут повлиять на радиационные, оптические и люминесцентные свойства кристаллов.

Уменьшение размеров частиц до наномасштабов приводит к значительному изменению физических свойств, в том числе наноструктурные материалы обладают развитой поверхностью и повышенной дефектностью на границах частиц, что также сильно влияет на свойства, необходимые при разработке высокочувствительных детекторов ионизирующих излучений.

Необходимо детальное исследование механизмов переноса возбуждений, специфики внутрицентровых переходов и других вторичных процессов, возникающих при воздействии ионизирующего излучения на наноструктурные образцы. Эффективное изучение фотолюминесцентных свойств анионо-дефектного оксида алюминия при возбуждении в области хвоста фундаментального поглощения и внутрицентровых переходов возможно только при энергии фотонов в диапазоне около 10 эВ и более, поэтому в работе использовались методы время-разрешенной спектроскопии при возбуждении синхротронным излучением.

Однако при обработке и анализе экспериментальных данных возникает проблема идентификации и установления природы полос люминесценции. Поэтому для комплексного исследования механизмов возбуждения ФЛ необходимо использовать методы время-разрешенной спектроскопии совместно с методами компьютерного моделирования. Отметим также, что изготовление и аттестация наноструктурных образцов является непростой задачей, требующей использования дорогостоящего оборудования. В этой связи компьютерное моделирование спектрально-кинетических свойств ИКЛ наноструктурных материалов позволит значительно сократить время и затраты на поиск и создание новых функциональных люминофоров.

Целью научной работы является изучение механизмов и закономерностей рекомбинационной фотолюминесценции наноструктурного оксида алюминия,

моделирование процессов переноса и туннельной рекомбинации носителей заряда при воздействии пучка ВУФ фотонов на исследуемый образец с учетом влияния их заряжения при возбуждении.

## 1 ОПИСАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В разработанной модели рассматриваются процессы взаимодействия фотонов ВУФ диапазона с диэлектриками и последующая люминесценция. Физическая модель и математическое описание процессов фотолюминесценции (ФЛ) разрабатывались для широкозонных оксидов, в частности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом считалось, что энергия квантов достаточна для создания электронно-дырочных пар (переход валентная зона – зона проводимости) и ионизации центров свечения, созданных структурными дефектами. Энергетические уровни люминесцирующих центров находятся в запрещенной зоне диэлектрика.

При возбуждении фотоны взаимодействуют с атомами вещества, передавая всю свою энергию атомным электронам, которые покидают атомы и переходят в зону проводимости. Далее фотоэлектроны испытывают неупругое рассеяние на валентных электронах. При этом происходит создание неравновесных электронно-дырочных пар, а также ионизация центров люминесценции. Одновременно с этим возникает внутренний заряд в приповерхностном слое и формируется сильное электрическое поле, которое влияет на положение энергетических уровней центров люминесценции.

Попав в зону проводимости, электрон, теряя связь с дефектом, которому он принадлежал ранее, начинает перемещаться по кристаллу. В процессе движения он может взаимодействовать с фононами, электронами, испытывать кулоновское рассеяние на заряженных точечных дефектах и примесных атомах. Часть электронов термализуется, захватывается ловушками и выбывает из рассмотрения. Другая часть отвечает за возникновение туннельной рекомбинации, возникающей при сближении диффундирующего электрона с ионизованным центром до расстояния, при котором происходит перекрытие их волновых функций.

Физическая модель для расчета параметров люминесценции при импульсном возбуждении электронами содержит следующие основные этапы:

*Генерация электронно-дырочных пар, ионизация центров свечения и установление их квазиравновесной концентрации.*

Скорость генерации рассчитывается по формуле [1]:

$$G = 6.25 \cdot 10^{15} \cdot P_{\gamma} \cdot \rho / E_i, \quad (1)$$

где  $P_{\gamma}$  – мощность дозы излучения, идущего на ионизацию;  $\rho$  – плотность облучаемого вещества;  $E_i$  – энергия образования вторичных электронов, рассчитывается из [2, 3].

Изменение концентрации электронно-дырочных пар  $n_{eh}$  рассчитывается на основе кинетического уравнения баланса, которое можно записать следующим образом [4]:

$$\frac{dn_{eh}}{dt} = G - A \cdot n_{eh} - B \cdot n_{eh}^2, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  – суммарные коэффициенты линейной и квадратичной рекомбинации электронно-дырочных пар на центрах люминесценции.

*Заряжение поверхности диэлектрического образца.*

Как известно, при воздействии ионизирующего излучения на диэлектрики возникает внутренний заряд в приповерхностном слое исследуемого материала и формируется сильное электрическое поле. При этом в процессе заряжения поверхности можно наблюдать смещение энергетических уровней в его зонной структуре. Этот факт можно объяснить эффектом Пула-Френкеля, который заключается в понижении энергии активации электронов с центров захвата в электрических полях (более  $10^6$  В/см). При этом происходит уменьшение энергетической глубины ловушки и в присутствии электрического поля вероятность выхода электронов из ловушек увеличивается [3].

Оценить изменение энергии  $\Delta E$  можно по следующей формуле [5]:

$$\Delta E = 2 \cdot \beta \cdot F^{1/2}, \quad (3)$$

$$\beta = \left( \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $F$  – напряженность электрического поля;  $e$  – элементарный заряд;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная. При напряженности электрического поля  $2 \cdot 10^5$  В/см энергия изменяется на величину 0,173 эВ.

*Транспорт электронов в зоне проводимости.*

В процессе движения в зоне проводимости делокализованный при ионизации электрон может взаимодействовать с оптическими и акустическими фононами. При значениях энергии электронов от долей электрон-вольт до нескольких электрон-вольт на их транспорт влияет только рассеяние на продольных оптических фононах [6]. Скорость рассеяния на продольных оптических ( $LO$ ) фононах на основе теории Фрëлиха определяется соотношением [7]:

$$f_{LO}^{\pm} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \cdot \left( n_{LO} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \cdot \sqrt{\frac{m_{eff}}{2E_e}} \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \hbar\omega_{LO} \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{1 \mp \hbar\omega_{LO}/E_e}}{\pm 1 \mp \sqrt{1 \mp \hbar\omega_{LO}/E_e}}, \quad (5)$$

где знак (+) – соответствует образованию, а знак (–) – аннигиляции фонона;  $e$  – элементарный заряд;  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_{\infty}$  – оптическая диэлектрическая проницаемость;  $\hbar\omega_{LO}$  –



энергия оптических фононов;  $m_{eff}$  – эффективная масса электрона;  $E_e$  – энергия электрона;  $n_{LO}$  – Бозе-распределение числа фононов по модам  $\hbar\omega_{LO}$ , вычисляемое по формуле [7]:

$$n_{LO} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1}. \quad (6)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура образца.

При энергии электронов от единиц до десяти электрон-вольт начинает доминировать рассеяние электронов на акустических фононах [6]. При рассеянии электронов на акустических (ac) фононах скорость рассеяния определяется в зависимости от энергии на краю зоны Бриллюэна  $E_{BZ}$  [7]:

$$f_{ac}^{\pm} \approx \frac{3(m_{eff})^{3/2} C_1^2 k_B T}{\sqrt{2} \rho C_S^2 \hbar^4} \cdot \sqrt{E_e}, \text{ при } E_e \leq E_{BZ}/2, \quad (7)$$

$$f_{ac}^{\pm} = \frac{8\pi^3 \hbar^2 N^2 \sigma}{m_{eff} M \omega_{BZ}} \cdot \left( \frac{E_e}{E_{BZ}} \right)^{3/2} \left( n_{BZ} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right), \text{ при } E_e > E_{BZ}/2, \quad (8)$$

где  $C_1$  – константа деформационного потенциала;  $\rho$  – плотность диэлектрика;  $C_S$  – скорость звука;  $N$  – концентрация атомов решетки;  $M$  – масса наиболее тяжелого ядра в элементарной ячейке;  $n_{BZ}$  определяется по формуле (6) с частотой акустических фононов  $\omega_{BZ}$ .

*Рекомбинация носителей заряда, формирование полосы свечения и затухание люминесценции.*

В исследуемых кристаллах анионо-дефектного корунда свечение основных центров люминесценции реализуется по внутрицентровому механизму [8]. Внутрицентровая фотолюминесценция возникает на оптических переходах между локальными уровнями центра свечения. При облучении  $Al_2O_3$  светом с энергией квантов, достаточной для создания электронно-дырочных пар и ионизации центров свечения, экспериментально регистрируются медленные рекомбинационные процессы с участием F-центров, при этом время затухания ФЛ достигает 100 с [9].

При рассмотрении низкотемпературных рекомбинационных процессов следует учитывать тот факт, что контактные реакции имеют место в случае, когда подвижными являются вакансии, атомы или ионы. При переносе электрона наблюдаются дистанционные реакции, вероятность которых в единицу времени можно описать следующим выражением [10]:

$$W(r) = W_0 \cdot \exp(-r/a), \quad (9)$$

где  $W(r)$  – вероятность туннельной рекомбинации в единицу времени;  $W_0$  – частотный фактор (определяется взаимным положением энергетических уровней донора и

акцептора, а также механизмом туннельной рекомбинации – излучательная или безызлучательная);  $a$  – половина радиуса Бора более делокализованной водородоподобной функции.

В случае статической рекомбинации, когда имеет место система неподвижных дефектов, основной реакцией является туннельный перенос электрона, и можно условно ввести эффективный радиус туннельной рекомбинации [9]:

$$R^*(t) = a \cdot \ln(W_0 \cdot t), \quad (10)$$

который имеет смысл расстояния, ближе которого к моменту времени  $t$  все дефекты уже прорекомбинировали. Данная величина монотонно возрастает и описывает рекомбинацию все более и более отдаленных дефектов с течением времени. Чем больше время, тем более медленно возрастает  $R^*(t)$ .

Стационарное значение коэффициента рекомбинации можно записать следующим образом [9]:

$$K = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot R_{\text{eff}}, \quad (11)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $R_{\text{eff}}$  – эффективный радиус рекомбинации. В случае статической рекомбинации величину  $R_{\text{eff}}$  можно заменить на эффективный радиус туннельной рекомбинации  $R^*(t)$ .

Во время действия пучка фотонов с энергией  $E_{\text{exc}} > E_g$  генерируются электронно-дырочные пары и протекают процессы рекомбинации, формирующие полосу свечения гауссовой формы. При этом энергия рекомбинации может возбуждать и внутрицентровые переходы. В данной работе экспериментальные данные о положении максимумов полос и полуширины линий свечения используются в качестве исходных параметров для расчета, и предлагается следующее соотношение для описания интенсивности  $I(h\nu)$  полос в спектрах люминесценции:

$$I(h\nu) = \sum_{i=1}^n \left[ 1/U_i \cdot (\pi/2)^{1/2} \right] \cdot G_i \cdot \exp\left(-\left(2 \cdot [E_{\text{exc}} - E_{mi}]/U_i\right)^2\right), \quad (12)$$

где  $U_i$  – полуширина  $i$ -ой линии свечения;  $G_i$  – скорость генерации электронно-дырочных пар, рассчитывается для каждого центра с учетом коэффициента поглощения;  $E_{mi}$  – энергетическая позиция  $i$ -го пика;  $n$  – число полос люминесценции в спектре свечения.

Изменение интенсивности рекомбинационной люминесценции  $I_c$  со временем, т.е. кинетика затухания, определяется концентрацией пар дефектов  $n_{eh}(t)$  и коэффициентом рекомбинации  $K(t)$  [11]:

$$I_c(t) = E_m \cdot K(t) \cdot n_{eh}^2(t). \quad (13)$$

Концентрацию дефектов в случае равного количества ионизованных центров и электронов можно вычислить по формуле [9]:

$$n_{eh}(t) = n_{eh0} / \left( 1 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot n_{eh0} \cdot R^3(t) \right). \quad (14)$$

*Процессы фотолюминесценции в наноструктурных диэлектриках.* При исследовании рекомбинационной фотолюминесценции наноструктурных диэлектрических слоев при ВУФ возбуждении необходимо учитывать особенности нанокристаллического состояния твердого тела, влияющие на процессы переноса заряда, среди которых можно выделить:

- *Процессы рассеяния электронов на границах наночастиц.* Различие свойств наноструктурных и монокристаллических образцов связано с малой величиной кристаллитов и очень сильно развитыми границами раздела наноматериалов. Электроны, двигаясь в наноструктуре, испытывают многократные столкновения с указанными границами, что приводит к потере их энергии. Для перехода электрона в другую наночастицу необходимо, чтобы его энергия  $E$  была больше величины потенциального барьера на границе наночастицы  $\chi_B$  с учетом угла рассеяния  $\theta$ . Если энергия недостаточна для преодоления барьера на границе нанокристалла, электрон отражается от нее и, рассеиваясь на фононах, термализуется. Вероятность прохождения электрона  $W_B$  через границу определяется по формуле [12]:

$$W_B = \frac{4 \left( 1 - \frac{\chi_B}{E \cdot \cos^2 \theta} \right)^{1/2}}{\left[ 1 + \left( 1 - \frac{\chi_B}{E \cdot \cos^2 \theta} \right)^{1/2} \right]^2}, \text{ при } E \cdot \cos^2 \theta \geq \chi_B. \quad (15)$$

*Изменение ширины запрещенной зоны.* Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно больше ширины запрещенной зоны в объемном материале. Отсюда следует, что переход в нанокристаллическое состояние материала должен сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Поэтому в наноструктурах по сравнению с кристаллическими аналогами происходит изменение ширины запрещенной зоны по следующей формуле [13, 14, 15]:

$$\Delta E = E'_g - E_g = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot \mu \cdot R_C^2}, \quad (16)$$

где  $E'_g$  и  $E_g$  – ширина запрещенной зоны в размерно-ограниченной структуре и в объемном кристалле;  $\mu$  – эффективная масса пары электрон-дырка;  $R_c$  – радиус нанокристалла.

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}, \quad (17)$$

где  $m_e$  – эффективная масса электрона,  $m_h$  – эффективная масса дырки.

Из формулы (16) следует, что при уменьшении размера наночастиц величина  $\Delta E$  будет расти, следовательно, ширина запрещенной зоны в размерно-ограниченной структуре будет также увеличиваться.

- *Изменение энергетической глубины центров захвата.* В наноструктурных материалах происходит существенный рост концентрации поверхностных центров захвата электронов, связанный с увеличением числа границ наночастиц с высоким уровнем дефектности [16]. При воздействии ионизирующего излучения значительная часть созданных вторичных электронов будет захватываться на указанные центры. По приведенной ниже формуле можно произвести оценку изменения энергии поверхностных уровней захвата по сравнению с объемными [14]:

$$\Delta E_S = (1 - \beta) \cdot E_g / 2, \quad (18)$$

где  $\beta = M_S / M_V$  – отношение поверхностной и объемной констант Маделунга.

*Изменение ширины линии свечения.* Известно, что в наноструктурных материалах происходит уширение полосы свечения. Ширина полосы спектра обусловлена действием двух факторов: рассеянием электрона на дефектах кристаллической решетки и электрон-фононным взаимодействием. Основной вклад вносят процессы рассеяния электронов, который определяется долей поверхности и пропорционален  $\sim 1/R$ . Вклад от электрон-фононного взаимодействия соответствует  $\sim 1/R^2$  [14]. Таким образом, изменение ширины линии  $\Delta U$  можно описать следующей формулой:

$$\Delta U = h v_e / R + \varphi(R) / R^2, \quad (19)$$

где  $v_e$  – кинетическая скорость свободных носителей заряда;  $h$  – постоянная Планка;  $\varphi(R)$  – функция, зависящая от размера частиц;  $R$  – размер частиц. Значения изменения ширины линии свечения в данной формуле представлены в эВ.

- *Изменение фононного спектра.* Известно, что облучение диэлектриков вызывает их заряджение. При этом в диэлектрике формируется электрическое поле, тянущее электроны к поверхности, которая, как правило, заряжается положительно.

Электроны, делокализованные из ловушек в результате туннелирования или ионизации, движутся в объеме, взаимодействуя с фононами.

Переход в наноструктурное состояние вещества должен сопровождаться изменениями в фононном спектре. Особенности фононного спектра наноматериала обусловлены наличием большого числа поверхностных атомов. Атомы на поверхности частиц слабее связаны с кристаллической решеткой и, следовательно, частоты их колебаний меньше. В результате низкочастотные моды колебаний оптических и акустических фононов могут исчезать, а высокочастотные смещаться в сторону меньших значений [14].

## 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Созданы алгоритмы и программные модули на языке программирования Object Pascal в среде Delphi 7 для компьютерных расчетов параметров заряжения (плотность токов, объемная плотность заряда, напряженность электрического поля) и спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции (полуширина полос и интенсивность люминесценции, время затухания) монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с учетом особенностей наноструктурных материалов: изменение ширины запрещенной зоны и энергетической глубины ловушек, рассеяние электронов на границах наночастиц, а так же изменение ширины линии свечения и фононного спектра.

Расчеты параметров ФЛ в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  проводились при следующих характеристиках: длительность импульса СИ  $t = 1$  нс; энергия возбуждающих фотонов  $E_{exc} = 10$  эВ ( $\lambda_{exc} = 123,65$  нм); температура образца  $T = 300$  К; толщина люминесцирующего слоя образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $d = 100$  нм. Значение толщины люминесцирующего слоя образца было выбрано из следующих соображений: исследуемые монокристаллы являются прозрачными, однако наиболее интенсивное возбуждение центров люминесценции происходит в слое, соизмеримом с глубиной проникновения возбуждающих квантов СИ выбранной энергии, т.е. с  $\lambda_{exc}$ . На основе экспериментальных данных функцию  $\varphi(R)$  приняли равной единице. Расчеты кинетики затухания рекомбинационной люминесценции проводились при стационарном возбуждении фотонами с энергией 8, 9, 10 и 11 эВ и температурой образца  $T = 7,6$  К. Параметры возбуждения ФЛ соответствовали характеристикам синхротрона DESY (Гамбург) [17], что дает возможность сравнивать результаты расчета с экспериментальными данными, полученными на этом синхротроне.

Для синтеза экспериментальных образцов люминесцирующей керамики предварительно были изготовлены методом электрического взрыва алюминиевой проволоки [18] нанопорошки оксида алюминия. Последующая седиментация позволяла получить партии слабо агрегированных порошков с относительно однородными по размеру частицами в диапазоне 20-70 нм. Химический анализ исходных нанопорошков проведен с помощью спектрометра PDS-2 атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением. Результаты анализа приведены в таблице 1. Из данных таблицы следует, что в исходных нанопорошках содержится ряд примесей, люминесцирующих в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , из которых наибольшую концентрацию имеют примеси магния и железа. Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра D8

DISCOVER с  $\text{Cu}(K_\alpha)$  излучением и графитовым монохроматором, позволил установить наличие в порошках метастабильных фаз оксида алюминия:  $\gamma$  (65 %) и  $\delta$  (35 %). Порошки подвергались магнитоимпульсному компактированию [19] с давлением около 2 ГПа при температуре 450 °С, что позволяло получать заготовки для экспериментальных образцов в виде таблеток диаметром 10-15 мм и толщиной до 1 мм. Для изготовления керамических образцов полученные компакты спекались при температуре 1550 °С в течение 30 минут в вакуумной электропечи ( $10^{-4}$  Тор). Термообработка при указанной температуре была необходима для полного завершения перехода нестабильных  $\gamma$  и  $\delta$ -фаз в стабильную  $\alpha$ -фазу оксида алюминия. Вакуумная среда при синтезе керамических образцов требовалась для создания в них кислородных вакансий, служащих ловушками электронов.

Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma VP с катодом Шоттки использовался для анализа размеров и формы частиц на поверхности керамики.

Таблица 1 – Химический состав нанопорошка оксида алюминия

Примесь	Cr	Ti	Mg	Fe
Массовая доля, %	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$

Для сравнения были исследованы также монокристаллы анионо-дефектного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенные из номинально чистого сырья, очищенного зонной плавкой, в котором содержание каждой из указанных в таблице 1 люминесцирующей примеси было меньше  $1 \cdot 10^{-4}$  вес. %, кроме хрома, имевшего концентрацию  $1,3 \cdot 10^{-4}$  вес. %. Монокристаллы выращивались методом Степанова из расплава в присутствии углерода, обеспечивающего восстановительные условия [20]. Согласно данным оптического поглощения, концентрация F-центров, созданных кислородными вакансиями с двумя захваченными электронами, составляла в образцах приблизительно  $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Исследуемые монокристаллы имели форму дисков толщиной 1 мм, диаметром 5 мм и были прозрачны.

С учетом широкой запрещенной зоны оксида алюминия (9,4 эВ) и необходимости высокой плотности возбуждения экспериментальные спектры ФЛ керамики анионо-дефектных образцов были записаны при возбуждении импульсным синхротронным излучением (СИ) в вакуумной ультрафиолетовой области ( $E_{exc}=10,8$  эВ) на станции SUPERLUMI, Гамбург (лаборатория HASYLAB, канал I, синхротрон DESY) [17]. Для регистрации использовались 0,3 м – монохроматор ARC Spectra Pro-300i, фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu R6358P. Экспериментальные спектры ФЛ монокристаллических образцов анионо-дефектного оксида алюминия были измерены на вакуумном спектрометре McPherson VuVAS 1000 + при стационарном возбуждении в дальней ультрафиолетовой области ( $E_{exc}=7,7$  эВ). Измерения проводились при комнатной

температуре. Источником излучения служила дейтериевая лампа (150 Вт). Для регистрации использовались монохроматор McPherson 2035 и ФЭУ R928.



### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Расчет кинетики затухания фотолюминесценции в монокристаллическом и наноструктурном анионо-дефектном оксиде алюминия

В исследуемых кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  основными центрами свечения являются F- и  $F^+$ -центры – наиболее изученные типы дефектов в данном материале, хотя их строение и спектральные свойства нельзя считать окончательно установленными. Возбуждение ультрафиолетом F-центра в полосе поглощения 6,1 эВ вызывает люминесценцию с максимумом полосы при 3,0 эВ (410 нм) (триплет - синглетный переход) [8]. Возбужденное состояние  $F^+$ -центра расщеплено на три состояния. Это можно объяснить влиянием кристаллического поля вследствие низкой симметрии. Переходам из основного состояния в возбужденное соответствуют полосы поглощения 4,8, 5,4 и 6,3 эВ. При возбуждении фотонами  $F^+$ -центра в указанных полосах поглощения происходит свечение при 3,8 эВ (320 нм) [21].

Кроме того, при высокотемпературной обработке образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высоким содержанием F-центров или при воздействии на него нейтронами [22, 23] возникают F-агрегатные центры. К ним относятся  $F_2^{2+}$ -,  $F_2^+$ -,  $F_2$ -центры, которые представляют собой кислородные дивакансии, захватившие два, три и четыре электрона, соответственно [22, 8, 24].

Наряду с собственными дефектами в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствуют примесные дефекты, которые существенным образом влияют на радиационно-оптические и люминесцентные свойства исследуемого материала. Наиболее часто встречаются примеси хрома, титана, магния, железа [24-31], которые замещают ионы алюминия  $\text{Al}^{3+}$ . Примеси могут присутствовать в анионо-дефектном оксиде алюминия в качестве случайных неконтролируемых загрязнений.

Моделирование кинетики затухания внутрицентральной ФЛ монокристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  показало, что в наносекундной области времен релаксации доминирует свечение  $F^+$ -центров с временем затухания  $\tau_{F^+} = 1.5$  нс, а в миллисекундной – F-центров с временем затухания  $\tau_F = 35$  мс. Типичная кривая затухания ФЛ F-центра приведена на рисунке 1. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [8], где указанные параметры равны  $\tau_{F^+} = 2.1$  нс и  $\tau_F = 34$  мс, соответственно. Близкие значения расчетных и экспериментальных данных, характеризующих кинетику затухания внутрицентральной ФЛ в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , еще раз свидетельствует об адекватности физической модели.

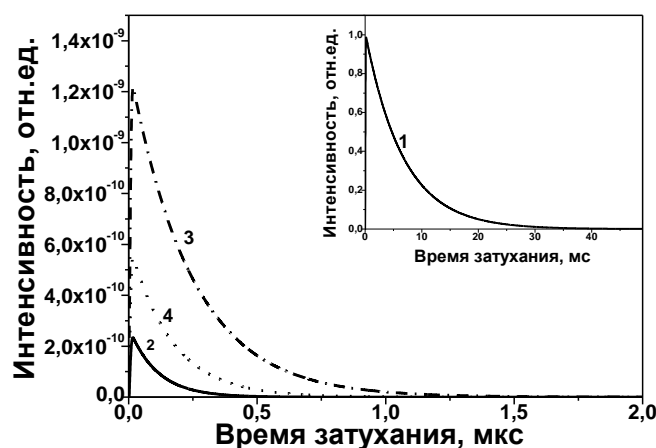


Рисунок 1- Кинетика затухания внутрицентральной люминесценции F – центров после облучения импульсным пучком фотонов длительностью 1 нс в монокристаллическом (1) и наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 50 нм (2), 20 нм (3), 10 нм (4)

Для сравнения особенностей процессов ФЛ наноструктурного и монокристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были проведены расчеты кинетики затухания свечения F-центра при указанных выше параметрах возбуждения в наноструктурном образце  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 5, 10, 20 и 50 нм. Результаты представлены на рисунке 1 и в таблице 2, в которой приведены полученные значения времени  $\tau_e$ , соответствующего уменьшению интенсивности ФЛ в  $e$  раз.

Таблица 2– Затухание фотолюминесценции F-центра в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Величина $\tau_e$				
Монокристалл	Наноразмерный образец с различной величиной частиц			
	50 нм	20 нм	10 нм	5 нм
6,7 мс	0,12 мкс	0,25 мкс	0,17 мкс	0,09 мкс

Из анализа приведенных в таблице 2 данных следует, что в наноструктурном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшение размера частиц сначала приводит к возрастанию времени затухания внутрицентральной ФЛ, но при дальнейшем уменьшении размера частиц затухание ФЛ происходит за более короткое время. Возрастание времени затухания обусловлено увеличением времени релаксации из-за ослабления электрон-фононного взаимодействия. Затем, благодаря увеличению рассеяния электронов на поверхности наночастиц, с уменьшением их размеров увеличивается скорость электронной релаксации и уменьшается время затухания ФЛ [14].

Было установлено, что при уменьшении размера частиц в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  время затухания люминесценции F – центров сокращается до долей микросекунды. Полученные результаты согласуются с данными работы [32], в которой указано, что для

образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со средним размером частиц 60 нм  $\tau_F = 0,74$  мкс, а для образца со средним размером частиц 15 нм  $\tau_F = 0,25$  мкс.

На основе экспериментальных данных и с учетом закономерностей протекающих физических процессов можно предположить, что при уменьшении размера наночастиц затухание свечения  $F^+$ -центров в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит в пикосекундном диапазоне.

Для исследования влияния параметров возбуждения на рекомбинационную ФЛ была рассчитана кинетика затухания люминесценции при стационарном возбуждении фотонами с энергией 8, 9, 10 и 11 эВ и температурой 7,6 К (таблица 3).

Таблица 3 – Затухание рекомбинационной ФЛ в кристаллическом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от энергии возбуждения

$E_{exc}$ , эВ	8	9	10	11
$\tau_z$ , с	31,29	29,66	24,03	18,34

При увеличении энергии возбуждения фотолюминесценции происходит уменьшение времени ее затухания. Данную закономерность можно объяснить исходя из следующих соображений. При возбуждении ФЛ в образце энергиями, превышающими энергию ширины запрещенной зоны  $E_g = 9,4$  эВ, происходит создание пар электрон-ионизованный центр и электронно-дырочных пар, а также размножение электронных возбуждений в результате электрон-электронных взаимодействий.

Положение границы начала процесса размножения электронно-дырочных пар и электронных возбуждений связано с соотношением эффективных масс электрона и дырки. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рост выхода люминесценции наблюдается в области энергий, где  $h\nu > 2E_g$ . При энергии возбуждающих квантов  $h\nu > 3E_g$  устанавливается постоянный энергетический выход люминесценции в весьма широком диапазоне энергий фотонов возбуждающего излучения. Это указывает на эффективную передачу энергии свободных носителей заряда по рекомбинационному механизму.

Также была рассчитана кинетика затухания рекомбинационной ФЛ в монокристалле и наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при стационарном возбуждении фотонами с энергией 10 эВ и температурой 7,6 К. Моделирование кинетики затухания ФЛ монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показало, что при облучении фотонами с энергией 10 эВ время затухания рекомбинационной люминесценции составляет десятки секунд (таблица 4). Близкие значения расчетных и литературных данных, характеризующих кинетику затухания ФЛ в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , свидетельствует об адекватности физической модели.

Таблица 4 – Затухание рекомбинационной ФЛ в  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Величина $\tau$ , с						
Монокристалл	Наноразмерный образец с различной величиной частиц					
	5 нм	10 нм	15 нм	20 нм	25 нм	50 нм
24,03	4,21	4,80	2,14	3,56	3,35	1,98

При уменьшении размера частиц время затухания рекомбинационной люминесценции в наноструктурном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при стационарном возбуждении пучком фотонов сокращается на порядок по сравнению с аналогичной величиной в монокристаллическом образце. При этом при уменьшении размеров частиц до 50 нм время послесвечения возрастает, но при дальнейшем снижении размера частиц до 20 нм - уменьшаются. Возрастание времени релаксации обусловлено ослаблением электрон-фононного взаимодействия. Затем, благодаря увеличению рассеяния электронов на поверхности наночастиц, с уменьшением их размеров увеличивается скорость электронной релаксации и уменьшается время затухания ФЛ.

### 3.1 Расчет спектров свечения и идентификация полос фотолюминесценции в экспериментальных спектрах оксида алюминия

На рисунке 2 представлена одна из микрофотографий (СЭМ) поверхности синтезированной керамики. Из анализа микрофотографий следует, что на поверхности образцов преобладают агломераты различной формы, размер которых на различных участках поверхности варьировался в пределах 500-700 нм. Отметим также, что керамики не прозрачны, поэтому люминесцирует тонкий приповерхностный слой, состоящий из агломератов и входящих в них частиц, причем люминесцирующие центры сконцентрированы преимущественно на границах.

Спектр ФЛ образца ультрадисперсной керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , снятый при возбуждении СИ, приведен на рисунке 3. Латинскими буквами обозначены выделенные полосы свечения. Идентификация на первом этапе возможна только для двух полос. Первый слабовыраженный пик люминесценции (A) при 208 нм можно объяснить свечением связанных с дефектами экситонов [25], второй пик (B) при 320 нм соответствует полосе ФЛ известного  $\text{F}^+$ -центра, созданного в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кислородной вакансией, захватившей один электрон [21].

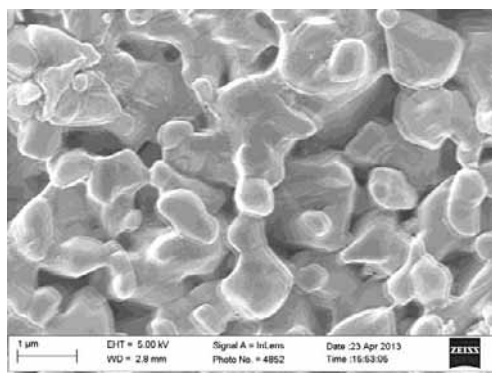


Рисунок 2 - СЭМ изображение поверхности ультрадисперсной керамики  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

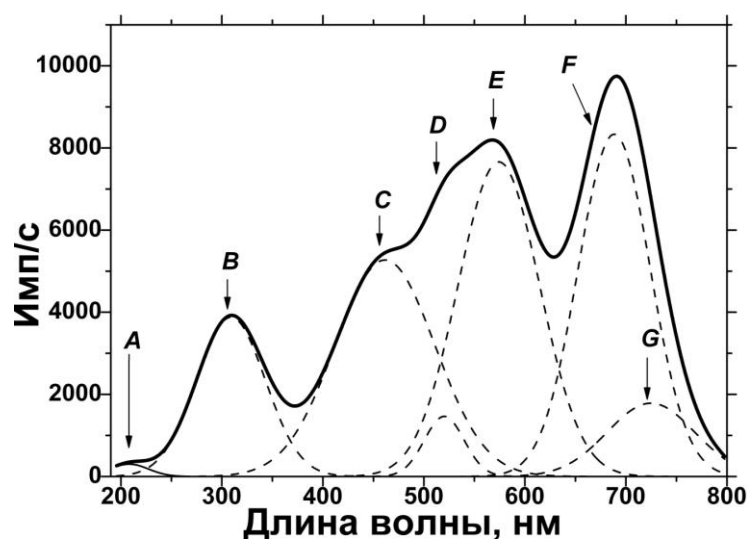


Рисунок 3 - Спектр ФЛ ультрадисперсной керамики  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при возбуждении синхротронным излучением ( $E_{exc} = 10,8$  эВ,  $T = 7,6$  К)

Возбужденное состояние  $F^+$ -центра расщеплено на три подуровня под влиянием кристаллического поля. Переходам из основного состояния в возбужденное соответствуют полосы оптического поглощения 4,8 эВ, 5,4 эВ и 6,3 эВ [21]. При облучении образца СИ с энергией квантов 10,8 эВ возбуждаются все состояния  $F^+$ -центра, соответствующие указанным полосам поглощения, и происходит свечение  $F^+$ -центра при 325 нм, которое обусловлено синглет-синглетными переходами  $1B \rightarrow 1A$ .

Идентификация остальных составляющих спектра ФЛ керамического образца проведена с использованием разработанной методики реконструкции спектров свечения собственных и примесных центров люминесценции. При расчете спектров ФЛ образцов с ультрадисперсной и наноразмерной структурой учитывается изменение ширины линии

Для проверки адекватности разработанной методики были рассчитаны и экспериментально измерены спектры ФЛ анионо-дефектных монокристаллических образцов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при стационарном возбуждении пучком фотонов ВУФ диапазона (рисунок 4). Установлено, что в экспериментальном спектре номинально чистых

монокристаллов оксида алюминия присутствуют две основных полосы: F-центров и центров, созданных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Возбуждение F-центра вызывает ФЛ с максимумом полосы при 410 нм (триплет-синглетный переход  $^3P \rightarrow ^1S_0$ ). Полоса люминесценции  $\text{F}^+$ -центров (325 нм) не была зарегистрирована, поскольку ФЭУ в используемом спектрометре имел спектральную чувствительность в диапазоне 400–1600 нм (рисунок 4, кривая 2). Для F- и  $\text{F}^+$ -центров в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  реализуются следующие реакции, вызывающие люминесценцию:  $e^- + \text{F}^+ \rightarrow \text{F}^* \rightarrow \text{F} + h\nu$  (410 нм) и  $h^+ + \text{F} \rightarrow \text{F}^{+*} \rightarrow \text{F}^+ + h\nu$  (325 нм) [21]. Спектр ФЛ примесных  $\text{Cr}^{3+}$  центров содержит узкую R-линию с максимумом при 693 нм, что соответствует переходу  $^2E \rightarrow ^4A_2$ , а также боковые линии, связанные с генерацией фононов [26]. Несмотря на то, что расчет не позволяет выявить в спектре свечения иона  $\text{Cr}^{3+}$  фононные крылья, можно считать удовлетворительным соответствие расчетных и экспериментальных спектров ФЛ в исследованных монокристаллических образцах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

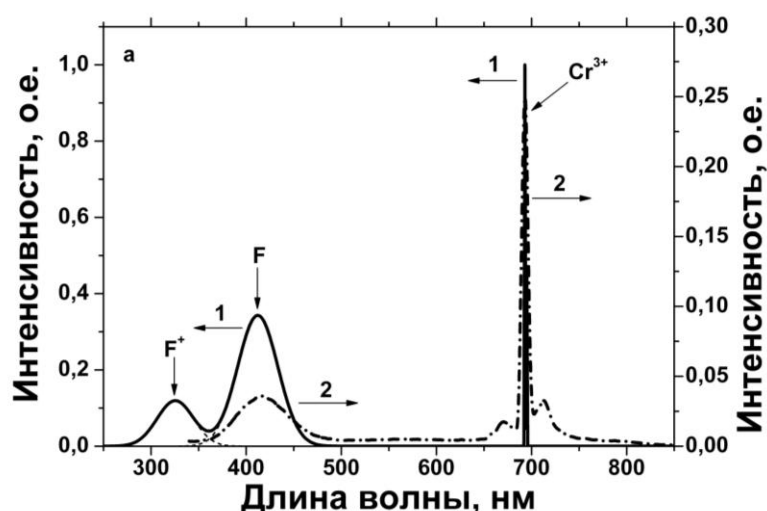


Рисунок 4 - Рассчитанный (1) и экспериментальный (2) спектры ФЛ монокристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при ВУФ возбуждении ( $E_{exc} = 7,7$  эВ,  $T = 300$  К)

Переходя к идентификации полос в экспериментальном спектре ФЛ анионо-дефектной керамики оксида алюминия с ультрадисперсной структурой, отметим, что помимо полос указанных выше F- и  $\text{F}^+$ -центров, созданных одиночными кислородными вакансиями, можно ожидать присутствие полос агрегатных  $\text{F}_2$ -центров (две вакансии с четырьмя захваченными электронами). Известно, что при высокотемпературной обработке в вакууме в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  возникают такие центры и их заряженные аналоги ( $\text{F}_2^+$ ,  $\text{F}_2^{2+}$ -центры) [22].

Согласно проведенному химическому анализу в исследуемой керамике должны присутствовать центры ФЛ, созданные примесными ионами магния, железа, хрома и титана. В таблице 5 представлены известные из литературных данных параметры полос

ФЛ предположительно присутствующих в исследуемых образцах анионо-дефектной керамики оксида алюминия. Эти параметры используются в качестве исходных при реконструкции спектров. Концентрация собственных центров F-типа варьировалась в пределах  $10^{17}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует литературным данным [21, 22, 8, 24], концентрация примесных центров была рассчитана согласно результатам химического анализа и изменялась в диапазоне  $10^{16}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Наибольшее значение соответствует концентрациям F<sup>+</sup>-центров, а также примесных Mg<sup>2+</sup>- и Fe<sup>3+</sup>-центров.

Таблица 5 – Основные параметры ФЛ центров свечения в анионо-дефектном  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Центры люминесценции	Параметры полос свечения		Литература
	$\lambda_m$ , нм	$U$ , нм	
F	415,0	30,000	[21, 8]
F <sup>+</sup>	325,0	27,000	[21, 8]
F <sub>2</sub>	500,0	18,750	[8, 24]
F <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (2Mg)	520,0	9,750	[22, 24]
F <sub>2</sub> <sup>+</sup> (2Mg)	750,0	9,000	[22, 24]
Ti <sup>4+</sup>	570,0	45,000	[27, 28]
	440,0		
Ti <sup>3+</sup>	725,0	18,000	[27, 28]
Cr <sup>3+</sup>	692,9	0,375	[25, 26]
	694,3		
Fe <sup>3+</sup>	567,0	31,500	[29, 30]
	674,5	3,750	
	670,9		

Спектр ФЛ ультрадисперсной керамики  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был рассчитан при параметрах возбуждения, соответствующих экспериментальным (пучок СИ с энергией фотонов  $E_{exc} = 10,8$  эВ, длительностью импульса  $t_p = 1$  нс, температура образца  $T = 7,6$  К). Результаты расчета представлены на рисунке 5.

Помимо отмеченных выше полос F- и F<sup>+</sup>-центров в спектре содержатся два широких пика в видимой области, которые можно связать с наличием полос зеленого свечения агрегатных F<sub>2</sub>- и F<sub>2</sub><sup>2+</sup>(2Mg)-центров. Известно, что агрегатный центр F<sub>2</sub><sup>2+</sup>(2Mg) представляет собой две кислородные вакансии, заряд которых скомпенсирован двумя ионами магния [22]. Реакции создания и свечения данного центра будут выглядеть следующим образом:  $2V_a + 2Mg^{2+} \rightarrow F_2^{2+}(2Mg)$  и  $2h^+ + F_2 \rightarrow F_2^{2+}(2Mg)^* \rightarrow F_2^{2+}(2Mg) + h\nu$  (520 нм), где  $V_a$  – кислородная вакансия. Реакция свечения F<sub>2</sub>-центра имеет вид:  $2e^- + F_2^{2+}(2Mg) \rightarrow F_2^* \rightarrow F_2 + h\nu$  (500 нм). Можно указать также группу полос примесного

центра  $Ti^{4+}$  с максимумами при 440 нм и 570 нм [27]. Свечение голубой (не локально компенсированные ионы  $Ti^{4+}$ ) и зеленой (локально компенсированные ионы  $Ti^{4+}$ ) компонентов примесного центра  $Ti^{4+}$  происходит в результате реакции:  $h^+ + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+*} \rightarrow Ti^{4+} + h\nu$  (440 и 570 нм) [28]. В широкую полосу ФЛ при 570 нм вносят вклад ионы железа, люминесценция которых соответствует излучательному переходу d-d для электронов  $d^5$ -оболочки ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ) [30].

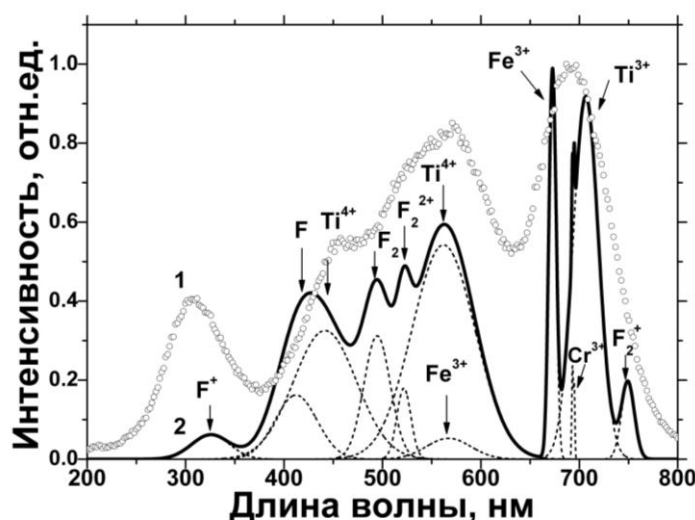


Рисунок 5 - Спектры ФЛ ультрадисперсной керамики  $\alpha$ - $Al_2O_3$  при возбуждении фотонами с энергией 10,8 эВ: 1 – экспериментальный спектр, 2 – рассчитанный спектр

Полосы ФЛ в красной области спектра могут быть вызваны свечением агрегатного  $F_2^+(2Mg)$ -центра (кислородная дивакансия, заряд которой скомпенсирован двумя ионами магния, захватившая 3 электрона) с максимумом при 750 нм. За красное свечение ответственны также ионы  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Отметим вклад в красную полосу центров  $F_2^+(2Mg)$ , которые появляются в результате захвата электрона на  $F_2^{2+}(2Mg)$ -центр. Свечение данного центра возникает согласно реакции:  $F_2^{2+}(2Mg) + e^- \rightarrow (F_2^+(2Mg))^* \rightarrow F_2^+(2Mg) + h\nu$  (750 нм).

В ультрадисперсных образцах оксида алюминия, содержащих примеси железа, наблюдаются еще две линии свечения при 670 нм и 674 нм. Согласно [31], указанные полосы возникают при переходе  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ .

Спектр ФЛ примесных  $Cr^{3+}$ -центров содержит, как и в монокристалле, узкую R-линию с максимумом при 690 нм. При низких температурах можно зарегистрировать две компоненты R-линии ( $R_1$  при 694,3 нм и  $R_2$  при 692,9 нм). В исследуемых образцах дублет разрешить невозможно.



Для ионов хрома реализуется следующее преобразование, вызывающее ФЛ:  
 $h^+ + \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+*} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + h\nu$  (693 нм). Свечение  $\text{Cr}^{3+}$ -центров обусловлено переходом  $^2E \rightarrow ^4A_2$  [26].

Полоса свечения  $\text{Ti}^{3+}$ -центра имеет максимум при 720 нм. Спектр поглощения  $\text{Ti}^{3+}$ -центров содержит широкую линию при 2,5 эВ, соответствующую переходу  $^2T_2 \rightarrow ^2E$  [29]. Свечение возникает в результате реакции:  $e^- + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+*} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + h\nu$  (720 нм) [28].

Таким образом, опираясь на результаты проведенного анализа, можно сделать выводы о природе полос свечения в экспериментальном спектре ФЛ ультрадисперсной керамики анионо-дефектного оксида алюминия. Данные об интерпретации полос спектров ФЛ представлены в таблице 6. Для удобства идентификации экспериментальный спектр ФЛ представлен на рисунке 5 вместе с расчетным.

Таблица 6– Идентификация полос ФЛ в экспериментальном спектре ультрадисперсной керамики

Пики	Центры свечения
<i>A</i>	Экситоны, связанные с дефектами
<i>B</i>	$\text{F}^+$
<i>C</i>	суперпозиция $\text{F}$ и $\text{Ti}^{4+}$ -центров
<i>D</i>	суперпозиция $\text{F}_2$ и $\text{F}_2^{2+}$ -центров
<i>E</i>	суперпозиция $\text{Ti}^{4+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ -центров
<i>F</i>	суперпозиция $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Ti}^{3+}$ -центров
<i>G</i>	$\text{F}_2^+$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом компьютерного моделирования были изучены процессы рекомбинационной люминесценции наноструктурных диэлектриков при облучении фотонами ВУФ диапазона. Развита физическая модель, созданы алгоритм и программа расчетов спектров и кинетики затухания фотолюминесценции объемных диэлектриков с учетом особенностей наноструктурных материалов: изменение ширины запрещенной зоны и энергетической глубины ловушек, рассеяние электронов на границах наночастиц, а так же изменение ширины линии свечения и фононного спектра.

2. Проведена апробация физической модели на примере кристаллического оксида алюминия при расчете спектрально-кинетических параметров фотолюминесценции. Найдено хорошее соответствие расчетных величин, экспериментальных спектров и литературных данных.

3. При заряджении поверхности диэлектрического материала можно наблюдать смещение энергетических уровней в его зонной структуре. Если величина напряженности электрического поля составляет  $2 \cdot 10^5$  В/см, энергия изменяется на величину 0.17 эВ.

4. С помощью развитой физической модели и разработанного программного комплекса проведено моделирование кинетики затухания рекомбинационной ФЛ в монокристаллическом и наноструктурном анионо-дефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при стационарном возбуждении фотонами ВУФ диапазона. При уменьшении размера частиц время затухания рекомбинационной люминесценции в наноструктурном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при стационарном возбуждении пучком фотонов сокращается на порядок по сравнению с аналогичной величиной в монокристаллическом образце. При этом при уменьшении размеров частиц до 50 нм время послесвечения возрастает, но при дальнейшем снижении размера частиц до 20 нм - уменьшаются.

5. При возбуждении в ВУФ диапазоне получены спектры ФЛ анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Методика реконструкции спектров ФЛ использована для расчета полос свечения монокристалла. Соответствие экспериментального и рассчитанного спектров свидетельствует об адекватности используемой методики реконструкции спектров ФЛ.

6. При возбуждении импульсным СИ в ВУФ области измерены спектры ФЛ анионо-дефектной керамики оксида алюминия с ультрадисперсной структурой. Для идентификации наблюдаемых полос ФЛ рассчитан спектр свечения исследуемой керамики с учетом люминесценции центров, созданных кислородными вакансиями и примесными дефектами. Рассчитанный спектр ФЛ по форме близок к

экспериментальному, что позволило идентифицировать полосы свечения в экспериментальном спектре.

7. В наноструктурном оксиде наблюдается уменьшение интенсивности и уширение полос свечения, зависящее от размеров частиц.

8. Анализируя полученные результаты, можно заключить, что особенностью ФЛ анионо-дефектной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при ВУФ возбуждении является большой вклад агрегатных центров F-типа в спектр свечения.

9. Как известно, нанолюминофоры имеют ряд преимуществ по сравнению с их объемными аналогами: возрастает адгезионная прочность люминофорных покрытий к стеклоподложкам; снижается газоотделение покрытий; увеличивается ресурс работы, радиационная стойкость, улучшается кинетика и возрастает выход люминесценции в широком спектральном диапазоне. Контроль размеров и структуры нанолюминофоров (оптимальный выбор размера частиц, фазового состава) может быть использован для существенного улучшения характеристик детекторов излучения, применяемых в целях медицинской диагностики, контроля безопасности и радиационного контроля.

10. По итогам научных исследований при поддержке молодых ученых Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ) в рамках реализации программы развития УрФУ результаты работы были представлены на 3 конференциях и опубликованы в сборниках трудов. Кроме того, в ноябре 2013 выходит две статьи в реферируемых журналах из перечня ВАК: «Журнал прикладной спектроскопии» и журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования». Конкурсантом в соавторстве опубликовано 4 работы. Написан и направлен тезис доклада на предстоящую конференцию.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Громов, В.Т. Введение в радиационную физику твердого тела / В.Т. Громов. - Снежинск: Изд-во РФЯЦ – ВНИИТФ, 2007. - 208 с.
2. Alig, R.C. Electron-hole-pair creation energies in semiconductors / R.C. Alig, S. Bloom // Phys. Rev. Lett. – 1975. – V.35. – P. 1522-1525.
3. Glavatskikh, I.A. Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures / I.A. Glavatskikh, V.S. Kortov, H.-J. Fitting // J. Appl. Phys. - 2001. - V.89. - №1. - P.440-448.
4. Антонов-Романовский, В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Изд-во «Наука», 1966. 324 с.
5. Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors / J. Frenkel // Physical Review – 1938. - V. 54. - № 8- P. 647-648.
6. Кортов, В.С. Электрический пробой и эмиссия высокоэнергетических электронов при заряджении диэлектриков / В.С. Кортов, С.В. Звонарев // Изв. вузов. Физика. - 2008. - Т. 51. - № 3. - С. 52-58.
7. Кортов, В.С. Моделирование методом Монте-Карло транспорта электронов в заряженных при облучении кристаллических диэлектриках / В.С. Кортов, С.В. Звонарев // Математическое моделирование. - 2008. - Т.20. - № 6. - С. 79-85.
8. Surdo, A.I. Luminescence in anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals over the nano-, micro- and millisecond intervals / A.I. Surdo [et.al] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2005. – V. 543. – P. 234-238.
9. Doktorov, A.B. Theory of Tunneling Recombination of Defects Stimulated by Their Motion / A.B. Doktorov, E.A. Kotomin // Phys. Stat. Sol. (B). – 1982. – V. 114. – P. 9-34.
10. Закис, Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис [и др.]. – Рига.: «Зинатне», 1991. - 382 с.
11. Соломонов, В.И. Кинетика импульсной катодолуминесценции / В.И. Соломонов // Оптика и спектроскопия. - 2003. - Т. 95. - № 2. - С. 266.
12. Kortov, V.S. Electron relaxation and transport in nanostructured and bulk silica / V.S. Kortov [et. al.] // J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. – 2009. – V.173. – P.79-83.
13. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/ А.И. Гусев. – 2-е изд., испр. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
14. Суздалев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов/ И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

15. Ohno, T. Size effect of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  nano-hybrid particle / T. Ohno [et. al] // Materials Chemistry and Physics. - 2009. - V.113. - P.119-123.
16. Fitting H.-J. Elektronenstrahlinduzierte Ladungsträger in Festkörper targets. Dissertation zur Erlangung des Akademischen Grades Doktor der Wissenschaften. Wilhelm – Pieck Universität, Rostock, 1978. - 196 s.
17. Zimmerer, G. SUPERLUMI: A Unique Setup for Luminescence Spectroscopy with Synchrotron Radiation / G. Zimmerer // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42. – Pp. 859-864.
18. Kotov, Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov // Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – №. 5. – Pp. 539-550.
19. Ivanov, V. Principles of Pulsed Compaction of Ceramic nano-Sized Powders / V. Ivanov, S. Pararin, A. Nozdrin // Key Engineering Materials. – 1997. –V. 132-136. – Pp. 400-403.
20. Akselrod, M.S. Preparation and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  / M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova // Radiation Protection Dosimetry. – 1993 (1994). – V. 47 (54). – Pp. 159-164 (353-356).
21. Evans, Bruce D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation / Bruce D. Evans // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – V. 219. – Pp. 202-223.
22. Rodriguez, M.G. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and radioluminescence properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$ . / M.G. Rodriguez [et.al] // Radiation Measurements. – 2011. – V. 46. – Pp. 1469-1473.
23. Pogatshnil, G.J. A Model of Lattice Defects in Sapphire / G.J. Pogatshnil, Y. Chen, B.D. Evans // IEEE Trans. Nucl. Sci. - 1987. – NS-34. – Pp. 1709-1712.
24. Kotomin, E.A. Calculations of the geometry and optical properties of FMg centers and dimmer (F2-type)centers in corundum crystals / E.A. Kotomin [et.al] // Physical Review B. – 1995. – V. 51. - № 14. – P. 8770-8779.
25. Pustovarov, V.A. Luminescent vacuum ultraviolet spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in nanostructured aluminum oxide /V.A. Pustovarov [et.al] // Journal of Luminescence, 132 (2012) 2868-2873.
26. Кулинкин, А.Б. Люминесценция примесных 3d- и 4f-ионов в различных кристаллических формах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя // Физика твердого тела. –2000. - Т. 42. – С. 835-838.
27. Evans, B.D. Optical properties of the  $\text{F}^+$  center in crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / B.D. Evans and M. Stapelbroek // Physical Review B. – 1978. – V. 18. - № 12. – P. 7089-7098.

28. Molnar, G. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals / G. Molnar [et.al] // Radiation measurements. -2001. – V. 33. – P. 663–667.
29. Bausa, L.E. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire /L.E. Bausa [et.al] // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – V. 2. - P. 9919-9925.
30. Mo, C. Fluorescence associated with  $\text{Fe}^{3+}$  ions in nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / C. Mo [et.al] // J. Appl. Phys. -1994. – V. 76. - P. 5453-5456.
31. Monteiro, T. Luminescence and structural studies of iron implanted  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / T. Monteiro [et.al] // Allard. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 2002. – V. 191. – P. 638-643.
32. Кортон, В.С. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортон [и др.] // Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50. - № 5. - С. 916-920.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список публикаций по итогам исследований

*Опубликовано в сборниках трудов конференций:*

1. Звонарев, С.В., Кортков, В.С., Штанг (Спиридонова) Т.В. Спектры и кинетика затухания катодolumинесценции  $\text{Cr}^{3+}$ -, F-, F+-центров в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ // Наноструктуры в конденсированных средах: сборник научных статей. Минск: Изд-во Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. - С. 51-56.

*Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных материалов диссертаций:*

2. Кортков, В.С., Штанг (Спиридонова), Т.В., Звонарев, С.В. Компьютерное моделирование фотolumинесценции при возбуждении наноструктурного оксида алюминия импульсным синхротронным возбуждением // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. - № 10. – С. 107-112.

3. Кортков, В.С., Пустоваров, В.А., Штанг (Спиридонова), Т.В., Звонарев, С.В. Фотolumинесценция ультрадисперсной керамики оксида алюминия при ВУФ возбуждении // Журнал прикладной спектроскопии. – 2013. – Т. 80. - № 6. – С. 844-849.

*Направлено в печать:*

*Тезис доклада:*

4. Штанг, Т.В., Звонарев, С.В., Кортков, В.С. Изучение фотolumинесцентных свойств керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при ВУФ возбуждении // XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14) памяти академика А.М. Ильина, 20-26 ноября 2013, Екатеринбург.